

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-319722

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

H01L 43/08
G01R 33/09
G11B 5/39
H01F 10/30
H01F 10/32
H01F 41/32
H01L 43/12

(21)Application number : 2002-013220

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.2002

(72)Inventor : HIRAMOTO MASAYOSHI
ODAKAWA AKIHIRO
MATSUKAWA NOZOMI
IIJIMA KENJI
SAKAKIMA HIROSHI

(30)Priority

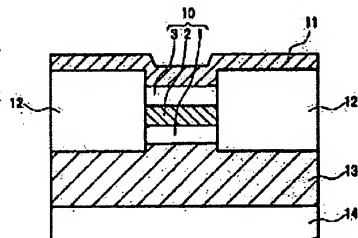
Priority number : 2001012748 Priority date : 22.01.2001 Priority country : JP

(54) MAGNETORESISTANCE EFFECT ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetoresistance effect element having a new intermediate layer, realizing superior characteristics.

SOLUTION: The magnetoresistance effect element comprises an intermediate layer and a pair of magnetic layers which sandwich the intermediate layer. In this case, the intermediate layer contains at least three types of elements selected from among a group consisting of group II to group XVII elements, and the element is at least one type selected from among a group consisting of F, O, N, C and B.



【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気抵抗効果素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】磁性体/トンネル絶縁層（トンネル層）/磁性体を基本構成とするTMR素子により高い磁気抵抗効果率（MR比）を実現できることが示されて以来、磁気ヘッド、MRAM等の応用に向け、TMR素子について活発な研究が行われている。

【0003】TMR素子はトンネル層を挟む2つの磁性体の磁化相対角により、磁性体のトンネル電率が変化するを利用している。トンネル層としては、主として酸化アルミニウムが用いられている。一般に、酸化アルミニウムは、磁性体上に形成した金属アルミニウム膜を酸化して形成される。例外的に、窒化元素（BN）で酸化アルミニウム以上のTMR素子を作製した例が報告されているが（特開平4-140313号公報）、その他多くの研究例を参考にすれば、現在のところ、酸化アルミニウムが最も大きなMR比を示すと考えられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】TMR素子を、磁気ヘッド、MRAM等の磁気デバイスに用いるためには、磁気抵抗密度やメモリ書き換え密度向上の要から、素子サイズを小さくすることが望まれる。素子サイズの減少に伴ってトンネル層接合抵抗は上昇するから、単位面積あたりの接合抵抗が小さいほうがよい。接合抵抗値を低下させる有効な方法の一つはトンネル層の厚みの減少である。しかし、金属アルミニウムは酸化抵抗が低く、アルミニウムが自然に形成され、トンネル層の厚みのバラツキが大きくなり、つねには膜の作製が困難となる。

【0005】トンネル層の調製法を進め、MR比も低下する。これは、トンネル層が薄くなるにつれて、いわゆるオレンジビール効果によってトンネル層を介した磁性層間の静電結合やトンネル交換結合が強くなり、磁性層間の好ましい磁化相対角が得られなくなるため、リーク電流が増大するためと考えられる。

【0006】本発明は、上記問題を、新たな主題、および中間層の新たな作製方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の磁気抵抗効果素子は、中間層と、この中間層を挟む一対の磁性層とを有し、上記中間層が、2〜17族から選ばれる少なくとも3種の元素を含み、この元素が、F、O、N、CおよびBから選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【0008】2〜17族は、IUPAC命名法に基づけば、IIA〜VIII族およびIb〜VII族に相当する。2〜17族は、1族および8族を除くすべての元素が包含され、例えばランタノイドと称される原子番号57〜70

1の元素も含まれる。

【0009】本発明は、中間層と、この中間層を挟む一対の磁性層とを有する磁気抵抗効果素子の製造方法も提供する。この製造方法は、中間層の前駆体を形成する工程と、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つを含む有する反応性層を有する反応層膜において、上記前駆体と上記反応層と反応させて上記中間層の少なくとも一部とを有する工程とを含む。この製造方法では、後述するように、前駆体を数段階に分けて形成することが好ましい。この場合は、先に形成した前駆体を中間層の一部に変化させてから、さらに別の前駆体を形成すればよい。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

【0011】中間層に含まれるF、O、N、CおよびBから選ばれた少なくとも1種の元素は、素子の耐熱性向上に効果がある。耐熱性の向上はMR比の向上をもたらす。上記元素は、同時に障壁高さの上昇をもたらす。本発明では、中間層に、この元素を含む少なくとも3種の元素を混ぜることにより、障壁高さ（バリア高さ）を低く低くした。したがって、高いMR比と低い接合抵抗とが実現できる。

【0012】中間層は、膜厚方向については結晶または半導体として機能し、さらにトンネル層またはホットエレクトロン導電層として機能する。中間層は、磁性層との界面近傍または中間層内部で、量子単位を形成すること、あるいはスピンと磁気抵抗を形成すること等により、さらにスピンと相互作用する層として用いてもよい。

【0013】中間層は、A1以外の金属元素を含んでいてもよく、この金属元素とともにA1を含んでいることが好ましい。別の好ましい形態では、中間層は、F、O、N、CおよびB以外で2〜17族から選ばれる少なくとも2種の元素を含む。

【0014】中間層は、A1と、OおよびNから選ばれる少なくとも1種と、A1、OおよびNから選ばれる少なくとも1種と、A1、OおよびN以外で2〜17族から選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。

【0015】別の好ましい形態では、中間層は、Bと、Nと、BおよびN以外で2〜17族から選ばれる少なくとも1種の元素を含む。

【0016】中間層は、B、Al、GaおよびInから選ばれる少なくとも2種と、Nを含むことが好ましい。この中間層では、窒素をストイキオメトリに調整しやすい。従って、均質な膜質のトンネル層が実現しやすい。

【0017】中間層の組成は、膜厚方向に沿って変化していてもよい。中間層は、単層であっても多層でもあ

っても構わない。中間層の組成変動は、反応雰囲気の変化等により単層膜の内部に導入されたものであってよく、相互に異なる組成を有する複数の多層膜により導入されたものであってもよい。多層膜を有する場合、上記元素は、中間層を構成する少なくとも一つの膜に含まれていればよい。

【0018】

組成変動または多層膜を有する中間層を用いると、バypass電流の増加に伴うMR比の低下が抑制される。

【0019】本発明の好ましい形態では、中間層が、障壁高さが互いに異なる2つの膜を含む。中間層が、一対の磁性層の間に接する第1中間層と、一対の磁性層の間に接する第2中間層と、これらの中間層に挟まれた第3中間層とを含む場合は、第3中間層の障壁高さを、第1中間層の障壁高さおよび第2中間層の障壁高さから選ばれる少なくとも一方よりも低く設定する。言い換えると、障壁高さが互いに異なる第1中間層と第2中間層との間に障壁高さが互いに異なる第3中間層を有する材料が、中間層の内部には相対的に低い障壁高さを有する材料が配置されていることが好ましい。この好ましい配置が実現できれば、層を構成する障壁の数は任意である。

【0020】中間層が多層膜である場合、中間層の好ましい例は、AIN、AlON、Al₂O₃およびB₂O₃から選ばれる少なくとも1種と1種以上を有する障壁高さが増加する。この障壁高さのキーマニは200℃以上好ましい。キーマニ温度を高くするために、この障壁高さは0.5nmより厚くする。これにより、特に介在する強磁性体がハーフメタルである場合には、素子の電気安定性向上する。

【0021】中間層は磁性層を含んでいてもよい。この場合は、磁性層と、中間層を挟む一対の磁性層との間に、それぞれ、少なくとも1層の非磁性層が介在していることが好ましい。磁性層としては、高分極率の材料（例えば一対の磁性層を構成する材料よりも高分極率の材料）が好ましい。具体的にはハーフメタル、例えばX₁MnSb（Xは、Ni、CuおよびPtから選ばれる少なくとも1種、以下略）、La_{1-x}MnO_x、Cr_{1-x}Fe_xO₃等が好ましい。

【0022】中間層は非磁性金属膜を含んでいてもよい。中間層の好ましい構成には、非磁性金属膜と磁性層を含む多層膜が含まれる。

【0023】中間層の構成は、特に制限されないが、0.5nm以上5nm以下が好適である。0.5nmより厚くすると、中間層を挟む磁性層間の磁気的結合が強くなりすぎてMR比が低下する。5nmを超えると、トンネル電率が低下して接合抵抗が大きくなりすぎる。

【0024】中間層は、単結晶膜、多結晶膜、アモルファス膜のいずれを含んでいてもよい。単結晶膜を用いると、層の厚みがランダムにばらばらで均質なトンネル層が得られやすい。アモルファス膜を用いると、磁性層と

との間の応力を低減できる。

【0025】磁性層は、低実用いられていた材料を特に開明した使用でもあり、一対の磁性層の少なくとも一方が、F、O、N、CおよびBから選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。磁性層と中間層との界面エネルギーが低下するため、潤滑化して安定した膜を形成しやすいなかである。

【0026】一対の磁性層の少なくとも一方と中間層との間に、強磁性層が介在していてもよい。この強磁性層は、例えば0.1nm以上の膜として形成すればよいが、必ずしも膜として形成する必要はなく、中間層との界面に磁性子として分散させてよい。

【0027】中間層と界面に介在する強磁性層としては、Fe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を含む層であり、またはOハーフメタルが好ましい。ハーフメタルの好ましい例は、X₁MnSb、La_{1-x}MnO₃、La_{1-x}MnO₃、Cr_{1-x}Fe_xO₃、Fe、O、およびFe/Cr等のハーフメタル組成材料が含まれる。

【0028】

この強磁性層と中間層と反対側で面する磁性層には、Fe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種と1層を70原子%以上含む強磁性層が好適である。この強磁性層のキーマニは200℃以上好ましい。キーマニ温度を高くするために、この障壁高さは0.5nmより厚くする。これにより、特に介在する強磁性体がハーフメタルである場合には、素子の電気安定性向上する。

【0029】次に、本発明の製造方法の好ましい形態について説明する。この方法では、前駆体、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つの反応層を有する反応雰囲気下において形成してもよい。前駆体は、数段階に分けて形成してもよい。この場合は、第1反応雰囲気下で第1前駆体を形成する工程と、第1前駆体を中間層の一部とする第1中間層とを形成する工程と、第1中間層上に、第2反応雰囲気下で第2前駆体を形成する工程と、第2前駆体を中間層の一部とする第2中間層とを形成する工程とを含む。第2反応雰囲気は第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する。換言すれば「強い」反応性である。方法とすることが好ましい。

【0030】別の好ましい形態では、本発明は、第1前駆体を形成する工程と、第1前駆体を第1反応雰囲気下で中間層の一部となる第1中間層とする工程と、第1中間層上に第2前駆体を形成する工程と、第2前駆体を第2反応雰囲気下で中間層の一部となる第2中間層とする工程とを前記中間層の一部とする第2中間層よりも高い反応性を有する。換言すれば「強い」反応性である。方法とすることが好ましい。

【0031】前駆体として用いるのは、前駆体を支持する膜（例えばランタノイド）にその影響を及ぼすことがあ

る。このため、強い反応条件を適用すると、磁性層が酸

11

nO, LaCaSrMnO, CrO₂等のハーフメタル(ハーフメタリック磁性体)を用いてもよい。ハーフメタルは50原子%以上含まれていることが好ましい。ZnO中に、V, Cr, Fe, CoおよびNiから選ばれる元素をドーピングした磁性半導体を用いてもよい。

[0053] 磁性層1、3は、それぞれ均一な組成で構成されていなくてもよい。軟磁性化、硬磁性化もしくは中間層界面でのフェルミ面近傍の莫スピ分布率化、または人工格子形成もしくは量子障壁形成によるスピ分布率の増大のため、互いに組成や結晶構造の異なる複数の磁性体を積層して用いてもよく、磁性体と非磁性体を積層して用いてもよい。

[0054] [実施例1] 以下の実施例では、組成分析を行っていない材料については、数値を付さず元素を並べて記載する。

[0055] (実施例1) 本実施例では、マグネトロンスパッタが可能である成膜室(到達真空度5×10⁻⁴ Torr)と、逆スパッタが可能であり、窒素ラジカル、酸素および酸素ラジカルが導入でき、かつランブによる基板加熱が可能なロードロック室とを、真空箱室で接続した図1と同様の構成を有する多元成膜装置を用いた。この装置の成膜室において、6インチの熱伝導付きシリコン基板上に、以下の膜を形成した。

[0056] Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/PdNi(30)/Co₉₀Fe₁₀(3)/Ru(0.7)/Co₉₀Fe₁₀(3)/Co₉₀Fe₁₀(3)/中間層/Co₉₀Fe₁₀(3)/NiFe(2)/Ru(0.7)/NiFe(2)/Ta(5)

ただし、上記は基板面から順に各膜を示したものである。括弧内は膜厚を示す(単位はnm:以下、同様)。[0057] この多層膜は、下地膜/下部電極/下地膜/反強磁性体/隔離フェリ/固定磁性層/中間層/自由磁性層/保護層から構成される。ここで、自由磁性層に相当するCo₉₀Fe₁₀(3)/NiFe(2)/Ru(0.7)/NiFe(2)では、Ruを換えたNiFeが交換結合で結合したソフトな隔離フェリが、Co₉₀Fe₁₀の磁区構造を単純化している。

[0058] 次いで、固定磁性層に特異的方向性を与えるために、多層膜を形成した基板を、真空中、260℃、5kOeの境界をかけて熱処理を行った。この膜を、図3のように、メサ形状に加工し、さらに層間絶縁膜と上部電極を形成した。中間層の素子断面面積は0.5μm²とした。層間絶縁膜としては膜厚300nmのAl₂O₃を用い、上部電極には膜厚5nmのTaと膜厚750nmのCuとの積層体を用いた。

[0059] 中間層の製作方法を以下に説明する。＊

(表1-1)

中間層	MR (%)	RA (Ωμm ²)
Al ₂ O ₃	3	1
Al ₂ O ₃	8	5

12

＊ず、各化合物を構成する元素(表1参照)から酸素および窒素を除いた元素からなるターゲットをA₁ガス中で放電することにより中間層前駆体を作製した。この前駆体の膜厚は0.3~0.4nmとした。ただし、酸素および窒素を除く上記元素が酸素を含む場合は、炭化物ターゲットを用いた。酸素、窒素および炭素を除く元素が複数の場合は、それら元素ごとターゲットを準備し、これらターゲットを同時放電した。

[0060] 次いで、基板を成膜室からロードロック室に搬送し、前駆体の酸化および/または窒化を行った。酸化は、酸素を10~800Torr導入し、10秒~6時間程度反応させて行った。窒化は、窒素ラジカルを3~900秒導入することで行った。窒化は、上記と同様にして、酸化および窒化との順に実施することで行った。なお、窒素ラジカルは導入に代えて、窒素ガスを導入した雰囲気における逆スパッタ放電によっても、窒化または窒化を行えることが確認された。

[0061] 引き続き、先と同く中間層前駆体を0.2~0.3nmの膜厚となるように成膜し、ロードロック室での酸化、窒化または窒化を繰り返した。

[0062] こうして作製した磁気抵抗効果素子について、上部電極と下部電極との間に電流を流し、外部磁場により変化する電圧間の抵抗変化率を測定した。また、中間層単位面積(1μm²)あたりの場合抵抗(RA)を測定した。結果を中間層の組成とともに表1に示す。

[0063] なお、表1では、便宜上、化学量組成を示したが、ここで形成した中間層は必ずしも同組成を有するものではない。例えばAl₂O₃は、正真正に、Al₂O₃(x=1.1~1.5程度)である。このように、各中間層の表示は、化学量組成から20~30%程度ずれた組成も含んでいる。また、複数の化合物が示されている中間層では、各化合物の比率を1:1を目安に調整したが、確認していないため、この比からずれている可能性はある。中間層に添加する化合物(Al₂O₃・MgO)におけるMgOの効果は、5~95重量%の広い範囲で確認されている。

[0064] Al₂O₃層については、RAを減少させるために、上記よりも中間層前駆体の膜厚を漸次減少させたサンプルを作製して同様の測定を実施した。表1において、＊を付したサンプルが他の材料のサンプルと同様の操作によって得た中間層である。

[0065]

[0065]

13

Al ₂ O ₃	15
Al ₂ O ₃	21
Al ₂ O ₃	28
*Al ₂ O ₃	38
Al ₂ O ₃ ・MgO	31
Al ₂ O ₃ ・SrTiO ₃	18
Al ₂ O ₃ ・Y ₂ O ₃	37
Al ₂ O ₃ ・CeO ₂	33
Al ₂ O ₃ ・TiO ₂	36
Al ₂ O ₃ ・ZrO ₂	35
Al ₂ O ₃ ・HfO ₂	37
Al ₂ O ₃ ・V ₂ O ₅	33
Al ₂ O ₃ ・Nb ₂ O ₅	34
Al ₂ O ₃ ・Ta ₂ O ₅	38
Al ₂ O ₃ ・Cr ₂ O ₃	35
Al ₂ O ₃ ・MnO	30
Al ₂ O ₃ ・Cu ₂ O	37
Al ₂ O ₃ ・ZnO	30
Al ₂ O ₃ ・Ga ₂ O ₃	33
Al ₂ O ₃ ・SiO ₂	34
Al ₂ O ₃ ・AlF ₃	31
Al ₂ O ₃ ・Al ₂ C ₃	28
Al ₂ O ₃ ・AlN	28

[0066]

(表1-2)

中間層	MR (%)	RA (Ωμm ²)
AlN	24	18
AlN・HfN	25	8
AlN・ZrN	24	7
AlN・TiN	23	6
AlN・Ta ₂ N	25	5
AlN・NbN	26	6
AlN・VN	24	7
AlN・BN	31	5
AlN・Ga ₂ N	28	3
AlN・InN	26	3
AlN・Al ₂ C ₃	20	3

(表1-3)

中間層	MR (%)	RA (Ωμm ²)
BN	18	12
BN・HfN	22	2
BN・ZrN	19	1
BN・TiN	18	3

(9)		特開2002-319722	
15		16	
BN・TaN	19	2	
BN・NbN	18	2	
BN・VN	16	1	
BN・GaN	20	1	
BN・InN	19	1	

【0068】表1より、単に、 Al_2O_3 膜の膜厚を減少させることでRAを低下させると、MR比と同時に低下する。これに対し、 Al_2O_3 に他の元素を添加した中間層では、MR比が同程度であれば、RAは Al_2O_3 のみの場合よりも低くなった。同時に、AlN、BNに他の元素を添加した中間層でも、同程度のMR比で相対的に低いRAが得られた。特に、Al、B、Ga、Inから選ばれた少なくとも1種の置換化合物で中間層の材料とすると、MR比を確保しつつ低いRAを実現できた。

【0069】なお、膜厚方向に組成変化した中間層を作製した場合にも、上記と同様、高いMRと低いRAとを両立できた。組成変換は、表中に併記した2つの化合物のいずれかを含む膜を積層した多層膜の形成、複数のターゲットへの印刷加工の調整、反応種とする酸素、窒素の調整等により行うことが可能で、複数の元素が中間層に均一に含まれていなくても、元素添加の効果は得られる。

【0070】さらに、各中間層の膜厚とRAとの関係については、中間層の膜厚に対し、RAが指数関数的に増加することが確認できた。これに基づき、目的とするデバイスに応じて中間層の抵抗値を調整するるとよい。

【0071】(実施例2) マグネトロンスパッタ (到達真空度 5×10^{-4} Torr) 用の成膜室、1 BD (イオンビームデポジション: 到達真空度 5×10^{-4} Torr) 用の成膜室およびロードロック室が互いに真空室連室で接続さ

(表2)

中間層	MR (%)	MR低下率 (%)
Al_2O_3	15/15	50
Al_2O_3/Cu	-3/3	-20
Al_2O_3/Ag	-0.1/0.5	-30
Al_2O_3/Au	-2/2	-10
Al_2O_3/Ru	-2/2	-15
$Ru/Al_2O_3/Ru$	-3/5	-20
Al_2O_3/Rh	-1/2	-5
Al_2O_3/Ir	-1/2	-10
Al_2O_3/Re	-2/3	-10
Al_2O_3/Pt	12/18	30
Al_2O_3/Pd	15/18	40
Al_2O_3/Ti	11/21	20
Al_2O_3/Zr	11/18	30
Al_2O_3/Hf	12/17	40
Al_2O_3/V	11/18	30

* 表2図2と同様の構成を有する多元成膜装置を準備し、この装置を用いて、6インチの熱酸化膜付シリコン基板上に、以下の膜を形成した。

【0072】 $Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiRu(30)/Co50Fe10(3)/Ru(0.7)/Co50Fe10(3)/Co50Fe5(3)/中間層/Co75Fe25(3)/NiFe(5)/Ta(3)$
中間層を形成する前駆体は1 BDにより、それ以外の各層はマグネトロンスパッタにより形成した。この多層膜は、下地膜/下部電極/下地膜/反強磁性体/保護層/フェリ/固定磁性層/中間層/自由磁性層/保護層から構成されている。

【0073】次に、固定磁性層に一軸異方性を付与するために、真空中で250℃、5 kOeの磁界をかけて熱処理を行った。この膜を、図3に示したように素子面積が $0.5 \mu m^2$ となるようにメタ加工を行い、上部電極と

して $Cu(500)$ を形成した。
【0074】ここで、中間層として、膜厚1.5 nmの Al_2O_3 膜と、膜厚0.25 nmの非磁性元素膜とを、をの順に形成した。また、膜厚0.25 nmの一方の非磁性元素で膜厚1.5 nmの Al_2O_3 膜を挟持した多層膜の中間層も作製した。

【0075】この多層膜の膜厚構成を表2に示す。作製した素子のMR比を、測定バイアスを-0.5 Vおよび0.5 Vとして測定した。

【0076】

(10)		特開2002-319722	
17		18	
Al_2O_3/Nb	13/19	20	
Al_2O_3/Ta	15/20	30	
Al_2O_3/Cr	13/23	20	
Al_2O_3/Mo	11/15	10	
Al_2O_3/W	13/15	20	

【0077】表2におけるMR比は、正負のバイアスを印刷したときの値を、絶対的に小さい値が左側になるように示す。また、MR低下率とは、ゼロバイアスの場合に対するMR比 (バイアス印加時の相対的に大きいMR比) の低下率を示す。負の低下率は、バイアス印加によるMR比の上昇を示す。

【0078】表2に示したように、Cu、Ag、Au、Ru、Rh、Ir、Reを積層すると負のMR比が観察された。負のMR比を示す素子は、標準抵抗値と比較するコンパレータ等を含め合せることにより、バイアスの符号を判定する素子として用いることができる。また、非磁性体を積層すると、バイアス印加時の低下率が小さくなり、MR比が増大することもある。強い非対称性は、MR変化のS/Nを上げるために高出力が要求

【0079】以上の現象は、 Al_2O_3 に代えて、AlN、BNを用いた場合にも発生する。また、非対称性は、非磁性体の厚みが0.1~1 nmの範囲では膜厚に応じて異なるバイアス依存性を見せるが、1 nmを超えるとMRがほとんど観察できなくなる。

【0080】(実施例3) 実施例2で用いた多元成膜装置を用いて、6インチの熱酸化膜付シリコン基板上に、以下の膜を形成した。

【0081】 $Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtRu(30)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Co50Fe50(3)/中間層/Co74Fe26(3)/NiFe(5)/Ta(3)$

中間層を形成する前駆体および $Co74Fe26$ は1 BDにより、それ以外の各層はマグネトロンスパッタにより形成*

(表3)

中間層	MR (%)
Al_2O_3	40
$Al_2O_3/Fe_3O_4/Al_2O_3$	49
$Al_2O_3/NiMnSb/Al_2O_3$	52
$Al_2O_3/CuMnSb/Al_2O_3$	53
$Al_2O_3/PtMnSb/Al_2O_3$	55
$Al_2O_3/LaSrMnO/Al_2O_3$	51
$Al_2O_3/CrO_2/Al_2O_3$	55
$Al_2O_3/AlN/Al_2O_3$	48
$Al_2O_3/BN/Al_2O_3$	45
$AlN/BN/AlN$	45

* した。この膜は、下地/下部電極膜/下地/反強磁性体/保護層/フェリ/固定磁性層/中間層/自由磁性層/保護層から構成されている。次に、実施例2と同様にし

【0082】中間層としては、表3に示す膜構成を採用した。3層膜の両端の Al_2O_3 膜は、それぞれ、膜厚0.3 nmの Al を成膜後、20℃で20 Torrの酸素雰囲気中で1分、200 Torrの酸素雰囲気中で分酸化した後、さらに膜厚0.2 nmの Al を成膜し、200 Torrの酸素雰囲気中で3分酸化して作製した。単層の Al_2O_3 膜は、酸化前 Al 1層の膜厚合計が1 nmとなるように上記工程を繰り返して形成した。

【0083】3層膜の両端のAlN膜は、0.5 nmの Al を成膜後、 $Ar+N_2$ 雰囲気中で逆スパッタを10秒行なって形成した。

【0084】3層膜の中央の AlN 膜およびBN膜は、窒素プラズマのアンプスを行いながら、それぞれAlNおよびBNターゲットを用い、膜厚0.2 nmに成膜した。同じく中央に設置される他の化合物膜は、各化合物のターゲットを用いて膜厚0.2 nmに成膜した。

【0085】以上のようして作製した素子について、MR比を測定した。中間層の構成とともに、結果を表3に示す。なお、表3では、ネイスラ合金 (NiMnSb、CuMnSb、PtMnSb) については、スパッタによる組成ずれが大きいため、成分のみを示している。ただし、表示した膜では、化学量論比からの組成ずれが10%程度であっても同様の効果は得られる。

【0086】

【0087】表3に示すように、3層膜の中間層を用いた素子からは、 Al_1O_3 単層膜の中間層を用いた場合よりも高いMR比が得られた。

【0088】また、3層構造を有する中間層の総厚の合計を0.1~2nmの範囲に制限しながら、中央の層の厚さを0.1~1.2nmの範囲で変化させたところ、さらに高いMR比が得られた。

【0089】さらに、中央の層の厚さを0.2nmとし、両端の層となる Al_1O_3 層および AlN 層の厚さを変化させたところ、中間層全体の厚さを0.5nm~5nmの範囲で高いMR比が得られた。

【0090】次に、中間層を構成する各層の厚率比率を同一に保ちながら、中間層の全厚率を変化させて中間層の安定性を調べた。

【0091】Cでは、 $Ta(3)/Cu(300)/Cr(2.2)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(2)/Fe(1)/NiFe(5)/Ta(5)$ の膜構成を有する素子と、この膜構成においてFe層をFeN、FeHfC、FeTaC、FeTaN、FeHfN、FeZrN、FeNbB、FeAlO、FeSiOまたはFeAlFで置換した素子とを製作した。この境界を6000Åとして測定したところ、作製した素子は、何れも、反強磁性体を用いずともスピントラップ型のMR曲線を示した。しかし、中間層が厚くなるにつれ、Feを磁性層とした素子ではMRが観測できなくなった。一方、F、O、CおよびNから選ばれた少なくとも1種を*

*を含む上記組成材料を中間層として用いると、中間層の厚率が0.5nm程度以上あれば、MRを示すことが確認された。

【0092】(実施例4) 実施例2で用いた多元素膜装置を用いて、8インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の膜を形成した。

【0093】 $Ta(3)/Cu(300)/Ta(3)/P/PdNi(30)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(2)/Fe(24076(1))/AlON(自由磁性層)/Ta(5)$

自由磁性層を構成する第1磁性層は1BDにより、それ以外の各層はマグネトロンスパッタにより形成した。この多層膜は、下地/下部電極層/下地/反強磁性体/慣性フェリ/固定磁性層/中間層/自由磁性層/保護層から構成されている。

【0094】ここで、AlON中間層は、Alを成膜した後、酸素・窒素混合ガスを導入することにより形成した。また、自由磁性層は、中間層から第1磁性層および第2磁性層の2層構造として、第1磁性層には表4に示した組成を用い、第2磁性層には厚み5nmのFeSiCoSiOを用いた。

【0095】次いで、固定層に軸異方性を付与するために、真空中で250℃、5kOeの境界をかけて熱処理を行った。この膜を素子面積が $0.5\mu m^2$ となるようにメサ加工を行い、上部電極としてCu(300)を形成し、MR比を測定した。結果を表4に示す。

【0096】(表4)

第1磁性層 (膜厚: 単位nm)	MR (%)
なし	40
Fe_2O_3 (0.1)	43
Fe_2O_3 (0.25)	48
Fe_2O_3 (0.5)	46
Fe_2O_3 (1)	40
NiMnSb (0.1)	45
NiMnSb (0.25)	47
NiMnSb (0.5)	45
NiMnSb (1.0)	40
CuMnSb (0.25)	46
PtMnSb (0.25)	45
$LaSrMnO$ (0.25)	45
Co_2O_3 (0.25)	48
FeCr (0.25)	49
$Co_{0.7}Fe_{0.3}$ (0.25)	49
$Co_{0.7}Fe_{0.3}$ (0.25)	49

【0097】表4より、0.1~0.5nmの厚みを有する強磁性体を、磁性層と中間層の間に介在させることで、MR比が高くなることが確認できる。

【0098】(実施例5) 本実施例では、マグネトロン

スパッタ成膜装置 (到達真空度 5×10^{-6} Torr) および反応室ロードロック室 (到達真空度 8×10^{-6} Torr) がそれぞれ真空度室 (到達真空度 1×10^{-6} Torr) とゲートバルブを通じて接続された多元素成膜装置 (図1の簡

易参照)を用いた。反応室ロードロック室に12枚の直径6インチの熱酸化膜付きシリコン基板 (基板S1~S12) を装填した。

【0099】まず、基板S1を成膜室に搬送して、以下の多層膜を成膜し、ロードロック室へ戻した。

【0100】 $Ta(3)/Cu(300)/Ta(3)/P/PdNi(30)/CoSiFe(0.3)/Ru(0.7)/CoSiFe(3)/Al(O.4)$

この膜は、下地/下部電極層/下地/反強磁性体/固定磁性層 (慣性フェリ)/中間層前駆体から構成されている。

【0101】同様に、基板S2~S12について、順次、上記多層膜を成膜して再びロードロック室に搬送した。

【0102】次いで、ロードロック室の排気を止め、O₂ガスを圧入し50Torrの条件下で1分反応させ、12枚の基板を全て中間層前駆体を一括して酸化した。その後、ロードロック室を再び真空状態にし、12枚の基板を再び成膜室に搬入し、中間層前駆体となる膜厚0.3nmのAlを成膜した。さらに、12枚の基板を、再びロードロック室へと搬送し、上記と同様の条件下で前駆体の一括酸化を行った。

【0103】引き続き、12枚の基板を成膜室へと搬送し、中間層 (Al_1O_3) 上に、さらに $CoSiFe(0.3)/NiFe(3)/Ta(5)$ を成膜した。 $CoSiFe(0.3)/NiFe(3)$ は自由磁性層である。

【0104】固定磁性層に軸異方性を付与するために、真空中で280℃、5kOeの境界をかけ熱処理を行った。この膜を素子面積が $2\mu m^2$ となるようにメサ加工を行い、上部電極としてCu(300)/Ta(3)を形成した。

【0105】作製した基板1~12についてMRを測定したところ、いずれも $R = 30\Omega\mu m^2$ で33%程度のMR比が得られた。基板間のMR比のバラツキは5%以内であった。

【0106】上記のような一括酸化を適用すると、酸化に要する時間を大幅に削減できた。その結果、個別に酸化した場合と比較して上記多層膜全体の形成時間を約1/3に短縮できた。

【0107】さらに、ロードロック室における酸素分圧、反応時間および基板温度を基盤加熱温度を極大調整して素子を作製し、30%程度以上のMR比が得られる成膜条件を数値探索した。同一サンプルでは、2回に分けて成膜する前駆体の酸化条件は同一とした。

【0108】上記基板上に直接、膜厚0.3nmのAlを成膜した。このAl膜を上で求めた成膜条件を適用して酸化した。この工程を繰り返して、膜厚50nmの酸化アルミニウム (Al_2O_3) 膜を堆積させた。この膜をRBS法で分析したところ、30%以上のMR比が得られるのは、1.2~1.5であることが確認できた。

【0109】同様の実験を、酸化アルミニウム (AIN

x) について、窒素ラジカルの分圧、反応時間、基板加熱の条件を変えて行った。その結果、30%以上のOMRが得られるXは、0.8~1.0となった。

【0110】(実施例6) 本実施例では、反応性マグネトロンスパッタ用の第1成膜室 (到達真空度 5×10^{-6} Torr) およびマグネトロンスパッタ用の第2成膜室 (到達真空度 5×10^{-6} Torr) から成る反応室ロードロック室 (到達真空度 8×10^{-6} Torr) がそれぞれ真空度室 (到達真空度 1×10^{-6} Torr) にゲートバルブを通じて

10 接続された図2と同様の構成を有する多元素成膜装置を用いた。この装置の反応室ロードロック室に12枚の直径6インチの熱酸化膜付きシリコン基板 (基板S1~S12) を装填した。

【0111】基板S1を搬送室から第2成膜室に搬送し、以下の膜を成膜した。

【0112】 $Ta(3)/Cu(300)/Ta(3)/P/PdNi(30)/CoSiFe(0.3)/Ru(0.7)/CoSiFe(3)$

この多層膜は、下地/下部電極層/下地/反強磁性体/固定磁性層の膜構成を有する。

【0113】次いで、基板S1を第1成膜室へと搬送し、この成膜室でArガスに酸素ガスを加えた雰囲気中で反応性スパッタにより第1中間層前駆体として膜厚0.3nmのAl-Oを成膜した。その後、この基板を再びロードロック室へと搬送した。

【0114】同様に、基板S2~S12が多層膜を成膜した後、ロードロック室へ搬送することを繰り返した。

【0115】12枚の成膜後の基板をロードロック室に搬送した後、ロードロック室の排気を止め、80Torr、1分の条件下で12枚の基板を一括して酸化した。ロードロック室を再び真空状態にした後、酸化したそれとそれと12枚の基板を再び、順次、第1成膜室へと搬送し、第1中間層前駆体と同じ酸素分圧の下で第2中間層前駆体として膜厚0.2nmのAl-Oを成膜した。前駆体を基板ごとに変化した後、再びロードロック室において、上記と同じ条件下で中間層前駆体を一括して酸化した。

【0116】こうして作製した中間層上に、さらに $CoSiFe(0.1)/NiFe(3)/Ta(5)$ を成膜した。次いで、固定磁性層に軸異方性を付与するために、真空中で280℃、5kOeの境界をかけて熱処理を行った。この膜を素子面積が $0.5\mu m^2$ となるようにメサ加工を行い、さらに上部電極としてCu(300)/Ta(3)を形成した。

【0117】以上の条件で、Al-O成膜時の酸素流量 $CO_2/(Ar+O_2)$ を0%~2%変化させた時のそれぞれのMR比 (%) と規格化抵抗 $R(\Omega\mu m^2)$ を測定した。結果を表5に示す。

【0118】作製した基板1~12のMRを測定したところ、同一条件で作製した基板間のバラツキは5%以内であった。

【0119】

酸素流量比 (%)	RA ($\Omega\mu\text{m}^2$)	MR (%)
0	8	5
0.05	8	14
0.1	8	16
0.5	9	15
1.0	10	14
2.0	11	5

*酸素流量比は第1前駆体、第2前駆体と共通

[0102]表5より、A1成膜時に0.05~1%の酸素を流しながら中間前駆体を作製したサンプルでは、低RAと高MRとを両立したことが確認できる。しかし、酸素流量の増加に伴ってRAが大きくなり、2%以上の流量ではMRが低下した。なお、上記基板上に直接、酸素流量比を変えながら膜厚100nmとなるように成膜したA1-O膜をXRDで調べたところ、酸素流量比が多くなると、結晶粒が微細化され、流量が0.5%以上ではアモルファス相が含まれることが確認できた。

[0102]このA1-O膜の抵抗率を四端子法とブリッジ法により求めたところ、最も抵抗値が高い流量比2%の場合にも、既に導電性が認められた。これは、A*

(表6)

酸素流量比 (%)	RA ($\Omega\mu\text{m}^2$)	MR (%)
0	9	12
0.05	9	16
0.1	9	18
0.5	9	17
1.0	10	16

*酸素流量比は第1前駆体に適用、第2前駆体の酸素流量比は2%

[0125]表6より、第1中間前駆体を第2中間前駆体よりも反応性が高い雰囲気中で成膜すると、MRが改善されることが確認できた。同様の現象は、A1-N、Si-C等の置換物、炭化生成時においても確認できた。

[0126] (実施例7) 直径8インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の構成の多層膜を形成した。

[0127] Ta(3)/Cu(300)/Ta(3)/Pt(30)/Co90Fe10(3)/Ru(0.7)/Co90Fe10(3)

次に、第1中間前駆体として膜厚0.3nmのA1を成膜し、酸素分圧0.2 Torrの雰囲気中に3分間保持した後、酸素分圧0.7 Torrの雰囲気中に3分間保持した。引き続き第2中間前駆体として膜厚0.3nmのA1を成膜し、酸素分圧0.2 Torrの雰囲気中に3分

*1-O膜が完全に化学量論化合物にはなっていないことを示している。酸素流量比を2%として作製したA1-O膜をカーボン基板上に成膜してRBSにより測定したところ、A10xにおいてxは1.18程度であった。[0122] 結晶粒を微細化する効果は、酸素に加え、窒素、アンモニアガスでも確認できた。[0123] 次に、上記の方法において、第2中間前駆体を成膜する際の酸素流量比を2%とし、第1中間前駆体を成膜する際の酸素流量比を0~1%として、素子を作製した。測定した素子のMR比およびRAを表6に示す。

[0124]

間保持した後、酸素分圧0.7 Torrの雰囲気中に3分間保持した。前駆体の酸化は、上記各実施例と同様、ロードロック室にArと酸素との混合ガスを導入することにより行った。

[0128] 引き続き、多層膜上にCo90Fe10(3)/NiFe(5)/Ta(3)を成膜し、磁場中280℃で熱処理を行った。さらに、ステッパーを用いて、膜面積が0.2~4 μm^2 となるようにメサ加工し、上部電極を構築してMR素子を作製した。こうしてサンプルaの素子を得た。

[0129] 比較のため、第1および第2中間前駆体をもとに酸素分圧0.2 Torrの雰囲気中に3分間保持して酸化した素子(サンプルb)。および酸素分圧0.7 Torrの雰囲気中に3分間保持して酸化した素子(サンプル

c)を作製した。

[0130] 各サンプルのMR比およびRAを測定したところ、サンプルaではMR比10%、RA7 $\Omega\mu\text{m}^2$ が得られた。一方、サンプルbではMRの変化が認められず、RAは0.1 $\Omega\mu\text{m}^2$ 以下であった。サンプルcではMR比が5%程度にとどまった。

[0131] サンプルaのように、様々な厚みのA1を、酸素分圧が相対的に低い雰囲気中で予め酸化してから相対分圧が相対的に高い雰囲気中で酸化することにより、中間層を作製した。

[0132] A1の結晶厚を横軸に対するRAを図4に、A1の成膜厚に対するMR比を図5にそれぞれ示す。図4より、A1の成膜厚に対してRAは指数関数的に増大していることがわかる。これは、作製されたA1-Ox中間層がトンネル抵抗として作用していること、および、RAが数nmから数10nm近くに至るまで中間層の厚みにかかわらずほぼ一定であることを示す。また、図5を併せて参照すると、RAの低い範囲で、高いMRが得られていることが確認できる。

[0133] 1つのシリコン基板上において複数の素子を作成した場合においても、上記方法によると、基板上のMR比のバラツキは5%以内となった。比較のために、膜厚1nmのA1膜をガラス酸化して形成した中間層とした素子についても同様の測定を行ったところ、MR比のバラツキは10%程度となった。

[0134] 置換物や置換物の中間層についても、中間*

(表7)

中間層作製条件 (1回目/2回目/3回目)	MR (%)	RA ($\Omega\mu\text{m}^2$)
(0.3, 0.7) / (0.3, 0.7) / (0.3, 0.7)	5	40
(0.3, 1.0) / (0.3, 1.0) / (0.3, 1.0)	22	430
(0.3, 1.0) / (0.3, 0.7) / (0.3, 0.5)	8	130
(0.3, 0.5) / (0.3, 0.7) / (0.3, 1.0)	47	300
(0.3, 0.7) / (0.3, 0.9) / (0.3, 1.0)	49	320

[0139] 表7より、n回(nは2以上の整数)に分けて中間層を作製する際には、nの増加に応じて反応条件を強くしていくと高いMRが得られることがわかる。n回目に作製する中間層前駆体に適用する反応条件は、(n-1) 回目に作製する中間層前駆体に適用する反応条件よりも強いことが好ましい。

[0140] このような反応条件の設定は、置換物に限らず、AlOx、SiOx、TaOx等の酸化、SiC等の炭化物、例えばグラファイトのダイヤモンド化反応においても同様の効果がある。

[0141] (実施例9) アグネロンスバタが可能な装置(到達真空度5×10⁻⁶ Torr)と逆バタが可能であって、窒素ラジカル、酸素および酸素ラジカル

* 前駆体を強い反応雰囲気中から強い反応雰囲気中へ移行して形成することにより、バラツキが少なく、低抵抗高抵抗から高抵抗低抵抗に至るまで高いMR比を有する素子を作製できた。

[0135] (実施例8) 熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の多層膜を形成した。

[0136] Ta(3)/Cu(300)/Ta(3)/NiFeCr(3)/Pt(30)/Co75Fe25(3)/Ru(0.7)/Co75Fe25(3)

さらに、中間前駆体としてA1を成膜した後、この前駆体をラジカル室中で置換する工程を3回繰り返して中間層であるA1Nxを形成した。前駆体の厚みおよび置換の程度は表7のように変化した。表8、例えば(0.3, 1.0)とは、膜厚0.3nmの前駆体(A1)を、A1Nxにおけるxが1.0となる条件で置換することを意味する。なお、所定条件におけるxは、カーボン基板上に所定の厚みのA1を成膜し、これを上記所定条件下で置換することを繰り返して作製した膜厚100nmのA1Nxの組成をRBSで求めた平均値により見積もった。

[0137] さらに、中間層上に、Co75Fe25(3)/NiFe(3)/Ta(3)を成膜し、280℃で磁場中熱処理を行った後、メサ加工し、上部電極を敷くことでMR素子を作製した。各MR素子についてMRおよびRAを測定した。結果を表7に示す。

[0138]

が導入でき、かつラジカル加熱による基板加熱が可能な反応室と真空排気速度で持続した多元成膜装置を用いて、直径3インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、次に示す多層膜を形成した。

[0142] Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/NiFeCr(4)/Pt(30)/Co90Fe10(3)/Ru(0.9)/Co90Fe10(3)/中間層/Ni60Fe40(4)/Ru(0.9)/NiFe(4)/Ta(5)

次に、この多層膜の固定酸化層(Co90Fe10(3)/Ru(0.9)/Co90Fe10(3))に一極露出性を与えるために、真空中、350℃で、5k eVの電子を照射した。この多層膜を中間層における素子面積が0.5 μm^2 となるようにレジストパターンを用いて、メサ形状に加工し、さらに

膜厚300nmのアルミナを用い、上部電極にはTaをイオンミリングを施した後、Cu(750)を形成した。
 [0143] 中間層としては、表8に示す化合物を用いて以下の手順で作製した。まず、酸素および窒素を抜く組成からなるターゲットを用い、Arガス雰囲気中で、中間層前駆体を膜厚が0.3~0.4nmとなるように成膜した。次いで、中間層が酸化物の場合は、この前駆体をロードロック室へと搬送し、ここに酸素を10~800Torr導入し、10秒~8時間程度反応させることににより前駆体を酸化した。中間層が窒素化合物である場合は、同様に酸化を行った後、さらにロードロック室内に窒素ラジカルを3~900秒の間導入することで作製した。
 (表8)

中間層	体積変化率 (%)	MR (%)
MgO	0.8	10
CaO	0.6	1
FeO	2.1	0
WO ₃	3.5	0
Cr ₂ O ₃	2.1	1
MgO・Cr ₂ O ₃	1.05	25
Al ₂ O ₃ ・Cu ₂ O	1.4	27
Al ₂ O ₃ ・MgO	1.1	32
Al ₂ O ₃ ・FeO	1.5	37
Al ₂ O ₃ ・WO ₃	2.1	10
Al ₂ O ₃ ・Cr ₂ O ₃	2.0	21
Al ₂ O ₃ ・AlN	1.2	35

[0148] 表8より、体積変化率が1.05~2.0、特に1.1~1.5の範囲でMRが高くなることがわかる。また、それぞれのリーク電流を評価したところ、酸化したAl₂O₃・AlNが最も低いリーク電流特性を示した。

[0149] (実施例10) マグネトロンスパッタによる多元成膜装置を用い、直径8インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の構成を有する多層膜を成膜した。

[0150] Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/Ni60Fe40(4)/中間層/Cu75Fe24(3)/Ru(0.5)/Co75Fe24(3)/Ni80Fe20(3)/Pd(30)/Ta(5)
 Cの多層膜の固定磁性層(Cu75Fe24(3)/Ru(0.5)/Co75Fe24(3))に一軸異方性を付与するため、真空中で、350℃、5kOeの磁界を印加した。

[0151] なお、Ni80Fe20は、Cの上に形成するPtMnの(111)面への結晶配向性を高めるために形成されている。PtMnの結晶配向性を高めると、一方異方性H_uaが向上し、熱処理の際のMnの拡散を抑制する。
 (表9)

*た、

[0144] さらに、同じ中間層前駆体を膜厚が0.2~0.3nmとなるように成膜し、これを上記と同様にしてロードロック室で酸化(酸化化)した。
 [0145] 作製したる素子について、MRを測定した。また、酸化(酸化化)による中間層前駆体の体積変化率を測定した。ここでは、体積変化率を、未反応の中間層前駆体の膜厚に対する、反応後の中間層の膜厚の比率とした。膜厚の比率は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定した。

[0146] 体積変化率とMRとを表8に示す。

[0147]

サンプル	P1	P2	P3	RA ($\Omega\mu\text{m}^2$)	MR (%)
S1	なし	Q/10T	Q/10T	30	25
S2	N ₂ /10T	Q/10T	Q/10T	30	38
S3	O ₂ /10T	Q/10T	Q/10T	45	40
S4	なし	Q/10T	Q/10T	35	26
S5	N ₂ /10T	Q/10T	Q/1T	30	41
S6	O ₂ /10T	Q/10T	Q/1T	45	42

[0157] 表9より、下地磁性層であるNi60Fe40を酸化または酸化するP1を実施すると、高いMRが得られることがわかる。但し、P1での酸化または酸化条件が厳しすぎると、下地磁性層が酸化劣化を起し、MRは減少する。

[0158] (実施例11) マグネトロンスパッタ可能な成膜室(到達真空度5×10⁻⁴Torr)と逆スパッタが可能で、窒素ラジカル、酸素および酸素ラジカルが導入でき、かつランパ加熱による基板加熱が可能な反応室とを真空搬送室で接続した多元成膜装置を用いた。この装置を用いて、直径3インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下に示す多層膜を形成した。

[0159] Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/NiFeCr(4)/Pd(30)/Co92.5Ta7.5(3)/Ru(0.5)/Co2Ta(1.3)/Co75Fe24(3)/中間層/Ni60Fe40(4)/Ru(0.5)/NiFe(3)/Ru(0.5)/NiFe(2)/Ta(5)

この多層膜において、NiFeRu/NiFeRu/NiFe層は、積層*

(表10)

ガス種	RA ($\Omega\mu\text{m}^2$)	MR (%)
Ar+O ₂	120	28
Kr+O ₂	110	42
Xe+O ₂	110	40
Ar+Kr+O ₂	110	37
Ar+Xe+O ₂	110	36
Ar+N ₂	100	32
Ar+Kr+N ₂	100	37
Ar+Xe+N ₂	100	35
Ar+Kr+N ₂ +O ₂	110	43
Ar+Xe+N ₂ +O ₂	110	41
Kr+N ₂ +O ₂	110	45
Xe+N ₂ +O ₂	110	43

*フェリ型自由磁性層である。積層フェリを用いると自由磁性層の熱安定性が高くなる。NiFeCrは、PtMnの結晶性を高めることにより、層間のMnの拡散を抑制し、素子の耐熱性を向上させる。Co92.5Ta7.5はアモルファスであることにより、同様の効果を表す。

[0160] 多層膜の固定磁性層に一軸異方性を付与するために、真空中で、350℃、5kOeの磁界を印加した。次いで、中間層の素子距離が0.01μm²となるようにレジストパターンを用いて、メサ形状に加工し、さらに層間絶縁膜と上部電極とを敷けた。層間絶縁膜としてアルミナを300nm、また上部電極にはTaをイオンミリングを施した後、Cu(750)を形成した。

[0161] 中間層は、膜厚0.7nmのAl膜を表10に示す混合ガスのラジカルと反応させることにより作製した。反応時間は、それぞれの混合ガス条件下で、MR値が最大となるように最適化した。

[0162]

*さる。

[0152] 次いで、中間層の素子面積が1μm²となるようにレジストパターンを用いてメサ形状への加工を行い、さらに層間絶縁膜と上部電極を敷けた。層間絶縁膜としてアルミナを300nm、また上部電極にはTaをイオンミリングを施した後、Cu(750)を形成した。

[0153] 中間層としては、表8に示すP1~P3を順次適用して、A酸化物またはA酸化物を形成した。

[0154] P1は、下地磁性層であるNi60Fe40表面の酸化または酸化処理の工程である。P2は、真空引きして成膜したA1膜(膜厚0.4nm)の酸化条件である。P3は、真空引きして成膜したA1膜(膜厚0.3nm)の酸化条件である。

[0155] 表9におけるP1~P3では、ガスの種類とその圧力との順に表示した。例えば、Q/10Tは、酸素ガス10Torrの反応雰囲気に対する、雰囲気中に保持した時間は1分間とした。作製した素子のMRおよびRAを表9に示す。

[0156]

31

【0163】表1より、KまたはXeを含む雰囲気中で前駆体を酸素および/または窒素と反応させると、MRは高くなった。酸素と窒素を含む雰囲気、特にこれにKrを加えた混合ガスが最適であった。

【0164】(実施例12) マグネトロンスパッタが可能な成膜装置(到達真空度 5×10^{-6} Torr)と逆スパッタが可能で、窒素ラジカル、酸素および酸素ラジカルが導入でき、かつラング加熱による基板加熱が可能な反応室とを真空搬送室で接続した多元成膜装置を用いた。この装置を用いて直後3インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の多層膜を形成した。

【0165】Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(30)/Co75Fe25(5)/第1中間層/Fe(4)/第2中間層/Cu(10)/Ta(5)

第1中間層はトンネル絶縁層であり、第2中間層はホットエレクトロンを伝導する絶縁層である。この多層膜を、中間層での素子面積が $1 \mu\text{m}^2$ となるようにメサ形状に加工し、さらに層間絶縁膜と上部電極とを設けた。層間絶縁膜としてアルミナを300nm、また上部電極はTaをイオンミリングを施した後、Cu(750)を形成した。

【0166】サンプルAでは、第1中間層として、0.3nm、0.2nmおよび0.2nmの3回に分けて形成したA1膜をそれぞれ熱酸化した層を、第2中間層として、合計膜厚1nmとなるように4回に分けて形成したA1膜をそれぞれ熱酸化した層を用いた。

【0167】サンプルBでは、第1中間層をサンプルAと同様に形成した層を、第2中間層として、合計膜厚が1nmとなるように4回に分けて形成したA1Mg合金をそれぞれ熱酸化させて層を用いた。外部磁場を印加した際の第1中間層を挟む磁性層間における電位の変化からMRを調べたところ、サンプルBがより高いMRを示した。この理由の詳細は不明であるが、第2中間層の第三の元素(Mg)が寄与していると考えられる。

(表11)

サンプル	P1	P2	P3	RA ($\Omega \mu\text{m}^2$)	MR (%)
S1	なし	Q ₁ /200T	Q ₁ /100T	6.0	3.2
S2	N ₁ /200T	Q ₁ -N ₁ /200T	Q ₁ /200T	3.0	3.9
S3	Ar/200T	Q ₁ -Ar/200T	Q ₁ /200T	4.5	3.8
S4	Ar-N ₁ /200T	Q ₁ -N ₁ -Ar/200T	Q ₁ /200T	3.5	3.8

【0174】表1より、成膜したA1膜を、ArおよびN₁から選ばれる少なくとも一種を含む雰囲気中で保持したサンプルS2~S4において、優れたMR特性が得られることがわかる。

【0175】

【発明の効果】本発明によれば、新たな中間層を備えた

32

*【0168】(実施例13) マグネトロンスパッタによる多元成膜装置を用いて、直径8インチの熱酸化膜付きシリコン基板上に、以下の多層膜を形成した。

【0169】Ta(3)/Cu(750)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(30)/Co75Fe25(5)/第1中間層/Fe(4)/第2中間層/Cu(10)/Ta(5)

この多層膜の固定磁性層に一軸磁性を付与するために、真空中で、280℃で、5kOeの磁界を印加した。この素子では自由磁性層(NiFe/Ru/NiFe/Ru/NiFe)を挟持するように1対の固定磁性層(Co75Fe25)が配置されている。第1中間層および第1中間層とはトンネル絶縁層である。この多層膜を、2つの中間層での素子面積がそれぞれ0.5 μm^2 となるようにレジストパターンを用いてメサ形状に加工し、さらに層間絶縁膜と上部電極を設けた。層間絶縁膜としてアルミナを300nm、また上部電極はTaをイオンミリングを施した後、Cu(750)を形成した。

【0170】第1中間層および第2中間層としては、表11に示すP1~P3の手順で、A1膜物またはA1膜酸化物を形成した。

【0171】P1は、Co75Fe25の表面に成膜した膜厚0.4nmのA1膜、真空中に熱した後に導入したガスの種類とガス圧である。P2では、P1に引き続いて酸素を100Torr導入したときのガスの種類とガス圧である。P3を、引き続き真空中に熱した後に成膜した膜厚0.3nmのA1の酸化条件である。

【0172】ここで、P1~P3では、ガスの種類とガス圧とをこの順に記載する。例えば、Q₁/100Tは、酸素ガス100Torrの反応雰囲気を示す。P2は、P1で導入したガスとの合計のガス圧が表示されている。雰囲気中の保持時間はP1~P3とも1分間とした。作製した膜のMRおよびRAを表11に示す。

【0173】

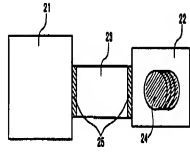
【図1】本発明の方法を実施するための装置の構成例を示す図である。

33

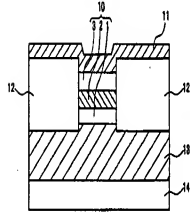
【図2】本発明の方法を実施するための装置の別の構成例を示す図である。

【図3】本発明の磁気抵抗効果素子の一例を示す断面図である。

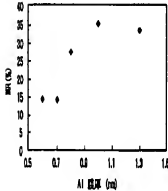
【図1】



【図3】



【図5】



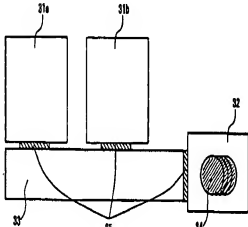
34

*【図4】A1膜の層厚に対する磁気抵抗効果(RA)の変化の例を示す図である。

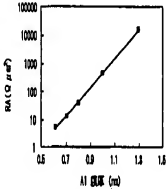
【図5】A1膜の層厚に対するMR値の変化の例を示す図である。

* 図である。

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷ 磁気抵抗効果素子 F I
H 01 F 43/32 H 01 L 43/32
H 01 L 43/32 G 01 R 33/06 R

(72)発明者 松川 望 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(72)発明者 飯島 繁二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(29)

特開2002-319722

(72)発明者 横間 博

Fターム(参考) 2G012 A055 A063 A065

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

S0034 B403 B415 D407

産業株式会社内

SE049 B412 C802 D812

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成17年5月19日(2005.5.19)

【公開番号】特開2002-319722(P2002-319722A)

【公開日】平成14年10月31日(2002.10.31)

【出願番号】特願2002-13220(P2002-13220)

【国際特許分類第7版】

H01L 43/08

G01R 33/09

G11B 5/39

H01F 10/30

H01F 10/32

H01F 41/32

H01L 43/12

【F1】

H01L 43/08

Z

G11B 5/39

H01F 10/30

H01F 10/32

H01F 41/32

H01L 43/12

G01R 33/06

R

【手続補正書】

【提出日】平成16年7月7日(2004.7.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

中間層と、前記中間層を挟持する一対の磁性層とを有する磁気抵抗効果素子の製造方法であって、

少なくとも2枚の基板上にそれぞれ第1磁性層を形成する工程と、

同一の成膜室において前記第1磁性層上にそれぞれ前駆体を成膜する工程と、

前記少なくとも2枚の基板を前記成膜室から反応室に移送する工程と、

前記反応室において、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つの反応種を含有する同一の反応雰囲気下において、前記前駆体を前記反応種と反応させて前記中間層の少なくとも一部とする工程とを含む磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項2】

前駆体を、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つの反応種を含有する反応雰囲気において成膜する請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項3】

第1反応雰囲気下で第1前駆体を成膜する工程と、

前記第1前駆体を前記中間層の一部となる第1中間膜とする工程と、

前記第1中間膜上に、第2反応雰囲気下で第2前駆体を成膜する工程と、

前記第2前駆体を前記中間層の一部となる第2中間膜とする工程とを含み、

前記第2反応雰囲気が前記第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する請求項2に記載の

磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項4】

第1前駆体を成膜する工程と、

前記第1前駆体を第1反応雰囲気下で前記中間層の一部となる第1中間膜とする工程と

、前記第1中間膜上に第2前駆体を形成する工程と、

前記第2前駆体を第2反応雰囲気下で前記中間層の一部となる第2中間膜とする工程とを含み、

前記第2反応雰囲気が前記第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項5】

前駆体の体積V_bに対する、前記前駆体から形成した膜の体積V_aの比率が1.05以上2.0以下である請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項6】

前駆体がAl以外の金属元素を含む請求項5に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項7】

反応雰囲気が、少なくとも酸素原子および窒素原子を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項8】

反応雰囲気が、Kr原子およびXe原子から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項9】

前駆体を、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種を含む第1雰囲気に接触させた後に、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種と酸素原子を含む第2雰囲気に接触させる請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項10】

中間層前駆体が、アモルファス相を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成17年6月23日(2005.6.23)

【公開番号】特開2002-319722(P2002-319722A)

【公開日】平成14年10月31日(2002.10.31)

【出願番号】特願2002-13220(P2002-13220)

【国際特許分類第7版】

H01L 43/08

G01R 33/09

G11B 5/39

H01F 10/30

H01F 10/32

H01F 41/32

H01L 43/12

【FI】

H01L 43/08

Z

G11B 5/39

H01F 10/30

H01F 10/32

H01F 41/32

H01L 43/12

G01R 33/06

R

【手続補正書】

【提出日】平成16年9月24日(2004.9.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

中間層と、前記中間層を挟持する一対の磁性層とを有する磁気抵抗効果素子の製造方法であって、

少なくとも2枚の基板上にそれぞれ第1磁性層を形成する工程と、

同一の成膜室において前記第1磁性層上にそれぞれ前駆体を成膜する工程と、

前記少なくとも2枚の基板を前記成膜室から反応室に移送する工程と、

前記反応室において、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つの反応種を含有する同一の反応雰囲気下において、前記前駆体を前記反応種と反応させて前記中間層の少なくとも一部とする工程とを含む磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項2】

前駆体を、酸素原子、窒素原子および炭素原子から選ばれる少なくとも1つの反応種を含有する反応雰囲気において成膜する請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項3】

第1反応雰囲気下で第1前駆体を成膜する工程と、

前記第1前駆体を前記中間層の一部となる第1中間膜とする工程と、

前記第1中間膜上に、第2反応雰囲気下で第2前駆体を成膜する工程と、

前記第2前駆体を前記中間層の一部となる第2中間膜とする工程とを含み、

前記第2反応雰囲気が前記第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する請求項2に記載の

磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項4】

第1前駆体を成膜する工程と、

前記第1前駆体を第1反応雰囲気下で前記中間層の一部となる第1中間膜とする工程と

前記第1中間膜上に第2前駆体を形成する工程と、

前記第2前駆体を第2反応雰囲気下で前記中間層の一部となる第2中間膜とする工程とを含む、

前記第2反応雰囲気が前記第1反応雰囲気よりも高い反応性を有する請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項5】

前駆体の体積V_bに対する、前記前駆体から形成した膜の体積V_aの比率が1.05以上2.0以下である請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項6】

前駆体がA1以外の金属元素を含む請求項5に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項7】

反応雰囲気が、少なくとも酸素原子および窒素原子を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項8】

反応雰囲気が、Kr原子およびXe原子から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項9】

前駆体を、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種を含む第1雰囲気に接触させた後に、Ar原子および窒素原子から選ばれる少なくとも1種と酸素原子を含む第2雰囲気に接触させる請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項10】

前駆体が、アモルファス相を含む請求項1に記載の磁気抵抗効果素子の製造方法。